

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

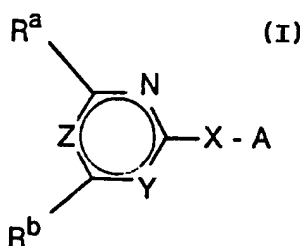
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07D 239/60, 251/30 C07F 9/6506, A01N 43/54	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/12094 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1993 (24.06.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02707 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. November 1992 (25.11.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 40 717.2 10. Dezember 1991 (10.12.91) · DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZURMÜHLEN, Frank [DE/DE]; Inselsbergstraße 13, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). BAUER, Klaus [DE/DE]; Doerner Straße 53d, D-6450 Hanau (DE). BIERINGER, Hermann [DE/DE]; Eichenweg 26, D-6239 Eppstein/Taunus (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: PYRIMIDINYL- OR TRIAZINYL-OXY(OR THIO)ALDEHYDE DERIVATIVES AND THEIR USE AS HERBICIDES OR PLANT-GROWTH REGULATORS

(54) Bezeichnung: PYRIMIDINYL- ODER TRIAZINYL-OXY-(ODER -THIO)-ALDEHYDDERIVATE, UND VERWENDUNG ALS HERBIZIDE ODER PFLANZENWACHSTUMSREGULATOREN

**(57) Abstract**

It is already known in the art that pyrimidinyl(oxy(thio))- and triazinyl(oxy(or thio))carboxylic acid derivatives exhibit herbicidal and plant-growth-regulatory properties. Some of the prior art active substances with this type of structure have disadvantages in use, however, such as their insufficient selectivity in commercially important cultures. The invention concerns pyrimidinyl(oxy(thio))- and triazinyl(oxy(or thio))aldehyde derivatives, which have useful herbicidal properties, of formula (I), in which X, Y, Z, A, R^a and R^b are as defined in claim 1.

(57) Zusammenfassung

Es ist bekannt, daß Pyrimidinyl(oxy(thio))- und Triazinyl(oxy(thio))-carbonsäurederivate herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften aufweisen. Die bekannten Wirkstoffe dieses Strukturtyps weisen jedoch zum Teil bei ihrer Anwendung Nachteile auf, wie beispielsweise unzureichende Selektivität in wichtigen Nutzkulturen. Die Erfindung betrifft Pyrimidinyl(oxy(thio))- und Triazinyl(oxy(thio))-aldehydderivate der Formel (I) mit vorteilhaften herbiziden Eigenschaften, in welcher X, Y, Z, A, R^a und R^b wie in Anspruch 1 definiert sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

PYRIMIDINYL- ODER TRIAZINYL-OXY-(ODER-THIO)-ALDEHYDDERIVATE, UND VERWENDUNG ALS HERBIZIDE ODER PFLANZENWACHSTUMSREGULATOREN

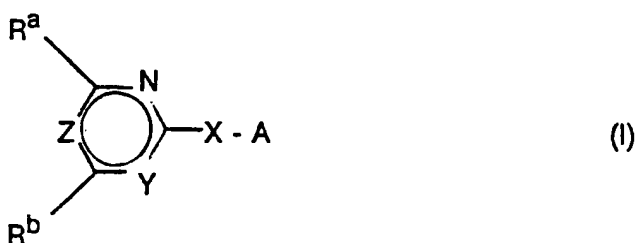
Beschreibung

Pyrimidinyl- oder Triazinyl-oxy-(oder -thio)-aldehydderivate, Verfahren zur ihrer Herstellung und Verwendung als Herbizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren

Es ist bekannt, daß Pyrimidinyloxy(thio)- und Triazinylloxy(thio)-carbonsäurederivate herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften aufweisen (s. EP-A-0347811, EP-A-0409369, EP-A-0409368, EP-A-400741). Die bekannten Wirkstoffe dieses Strukturtyps weisen jedoch zum Teil bei ihrer Anwendung Nachteile auf, wie beispielsweise unzureichende Selektivität in wichtigen Nutzkulturen.

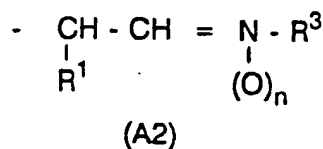
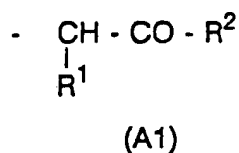
Es wurden nun Pyrimidinyloxy(thio)- und Triazinylloxy(thio)-aldehydderivate mit vorteilhaften herbiziden Eigenschaften gefunden.

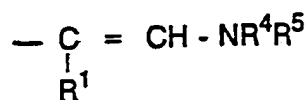
Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



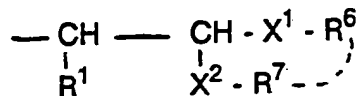
worin

- | | |
|---------------------------------|---|
| X | O oder S, |
| Y, Z | N oder CH, wobei nicht beide Reste Y und Z zugleich CH sind, |
| R ^a , R ^b | unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogen, Haloalkoxy, Halogenalkyl, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino, |
| A | einen Rest der Formel |

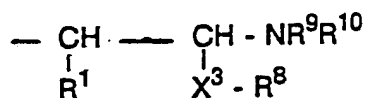




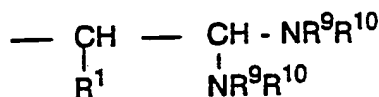
(A3)



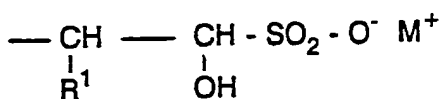
(A4)



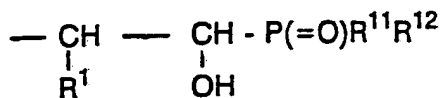
(A5)



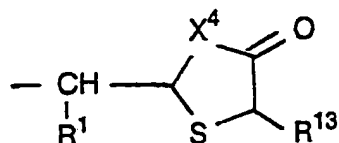
(A6)



(A7)



(A8)

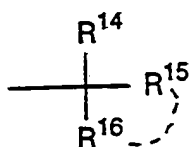


(A9)

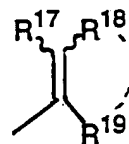
$\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ und X^4 unabhängig voneinander O oder S, vorzugsweise O,

 R^1

ein aliphatischer oder araliphatischer Rest der Formel



oder

 R^2

Wasserstoff oder Trialkylsilyl,

 R^3

Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio,

wobei die letztgenannten sieben Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Alkoxy, Alkylthio, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Cyano, Halogen, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind, oder

Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl substituiertes Arylcarbonyl, Hydroxy, ein Rest der Formel $\text{NR}'\text{R}''$, worin R' und R'' unabhängig voneinander für

3

Wasserstoff, Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder Aminocarbonyl, Aminocarbonylamino, Aminothiocarbonyl, Aminothiocarbonylamino oder

Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenyloxy oder Phenyl,

wobei die letztgenannten vier Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Halogen, Cyano, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind,

- R^4, R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl, wobei nicht beide Reste zugleich Wasserstoff sind, oder
- R^4 und R^5 gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 3- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen oder eine Oxogruppe substituiert sein kann,
- R^6, R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl oder
- R^6 und R^7 gemeinsam mit der verbundenen Gruppe $-X^1-CH-X^2-$ einen 4- bis 8-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben den beiden Heteroatomen weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein kann,
- R^8 Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl,
- R^9, R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl oder
- R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 3- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder

- R^{11}, R^{12} mehrere Alkylgruppen oder eine Oxogruppe substituiert sein kann, unabhängig voneinander Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy oder substituiertes Phenoxy,
- R^{13} Wasserstoff oder Alkyl,
- R^{14} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist, oder Hydroxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, vorzugsweise Phenyl, Thienyl, Naphthyl oder Dihydronaphthyl, wobei Aryl bzw. Cycloalkyl unsubstituiert oder substituiert sind,
- R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl oder
- R^{15} und R^{16} gemeinsam mit dem verbundenen C-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein kann,
- R^{17} Wasserstoff oder Alkyl,
- R^{18} unabhängig von R^{19} Wasserstoff oder Alkyl,
- R^{19} unabhängig von R^{18} Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl oder
- R^{18} und R^{19} gemeinsam mit der verbundenen Alkenylen-Gruppe einen 3- bis 8-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein kann,
- M^+ das Äquivalent eines Kations, vorzugsweise eines Alkalimetallkations, und
- n die Zahl 0 oder 1
- bedeuten.

In der Formel (I) und im folgenden können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die Kohlenstoffatomketten oder Kohlenstoffgerüste mit 1 bis 4 C-Atomen, bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-

Butyl; Alkenyl- und Alkynylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, wie 2-Propenyl, 2- oder 3-Butenyl, 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Haloalkyl bedeutet Alkyl, das durch ein oder mehrere Atome aus der Gruppe Halogen substituiert ist; Haloalkyl ist beispielsweise CF_3 , CHF_2 , CH_2CF_3 . Entsprechendes gilt für Haloalkenyl, Haloalkoxy und andere durch Halogen substituierte Reste. Aryl bedeutet beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet die entsprechenden Arylreste, die über eine Oxy-Gruppe gebunden sind, vorzugsweise Phenoxy. Heteroaryl bzw. Heteroaryl in Heteroaryloxy bedeutet beispielsweise Pyridyl, Pyrimidyl, Pyridazyl, Thienyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, vorzugsweise Pyridyl und Thienyl, aber auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder araliphatische Verbindungen. Substituiertes Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cycloalkyl, das durch Reste aus der Gruppe Alkyl und Alkoxy substituiert ist. Gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl und Benzyloxy sowie bicyclische Reste mit aromatischen Anteilen bedeuten vorzugsweise jeweils den entsprechenden unsubstituierten Rest oder bedeuten einen davon abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkanoyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, Mono- und Dialkylamino, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl bedeuten und bei Resten mit C-Atomen solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt sind. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, wie Fluor und Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei Methyl, Methoxy und Chlor.

Gegenstand der Erfindung sind auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von Formel (I) umfaßt, jedoch nicht spezifisch erwähnt sind.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin Y ein Stickstoffatom und Z ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe bedeuten.

Von besonderem Interesse sind auch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin

R^a, R^b unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_1 - C_4 -Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino, vorzugsweise Methyl, Methoxy, Chlor oder Methylamino, insbesondere einer von beiden Resten Methoxy und der andere Rest Methyl, Methoxy, Chlor oder Methylamino bedeuten.

Von besonderem Interesse sind auch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin

R^2 Wasserstoff oder Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-silyl, vorzugsweise Wasserstoff,

R^3 C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkenyloxy, C_2 - C_4 -Alkynyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, wobei die letztgenannten sieben Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Amino, $(C_1$ - C_4 -Alkyl)-amino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino, Nitro, Cyano, Halogen, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind, oder $(C_1$ - C_4 -Alkyl)-carbonyl, Benzoyl, substituiertes Benzoyl, Hydroxy, ein Rest der Formel $NR'R''$, worin R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder Aminocarbonyl, Aminocarbonylamino, Aminothiocarbonyl, Aminothiocarbonylamino oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkenyloxy oder Phenyl,

wobei die letztgenannten vier Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Amino, (C₁-C₄-Alkyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Nitro, Halogen, Cyano, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind,

- R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl, wobei nicht beide Reste zugleich Wasserstoff sind, oder
- R⁴ und R⁵ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen und eine Oxogruppe substituiert sein kann,
- R⁶, R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder
- R⁶ und R⁷ gemeinsam mit der verbundenen Gruppe -X¹-CH-X²- einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben den beiden Heteroatomen ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann,
- R⁸ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl,
- R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder
- R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch

- eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen und eine Oxogruppe substituiert sein kann,
- R¹¹, R¹² unabhängig voneinander Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy oder substituiertes Phenoxy,
- R¹³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
- R¹⁴ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist, oder C₃-C₈-Cycloalkyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl, wobei die letztgenannten zwei Reste unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sind, oder Hydroxy, Cyano, Phenyl, Thienyl, Naphthyl oder Dihydronaphthyl, wobei die letztgenannten vier Reste unsubstituiert oder substituiert sind,
- R¹⁵, R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder
- R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam mit dem verbundenen C-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann,
- R¹⁷ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
- R¹⁸ unabhängig von R¹⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
- R¹⁹ unabhängig von R¹⁸ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl oder
- R¹⁸ und R¹⁹ gemeinsam mit der verbundenen Alkenylen-Gruppe einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann,
- M⁺ Natrium- oder Kalium-kation und
- n die Zahl 0 oder 1, vorzugsweise 0,
- bedeuten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin

- R² Wasserstoff oder Tri-(C₁-C₂-alkyl)-silyl, vorzugsweise Wasserstoff, Trimethylsilyl oder Triethylsilyl, insbesondere Wasserstoff,
- R³ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

wobei die letztgenannten zwei Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach halogeniert oder durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Amino, (C₁-C₄-Alkyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Nitro, Cyano, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind, oder

(C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, Benzoyl, substituiertes Benzoyl, Hydroxy, ein Rest der Formel NR'R'', worin R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder Aminocarbonyl, Aminocarbonylamino, Aminothiocarbonyl, Aminothiocarbonylamino, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl,

R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl, wobei nicht beide Reste zugleich Wasserstoff sind, oder

R⁴ und R⁵ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N und O enthalten kann und durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert sein kann,

R⁶, R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder

R⁶ und R⁷ gemeinsam mit der verbundenen Gruppe -X¹-CH-X²- einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert sein kann,

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl,

R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder

R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen

heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N und O enthalten kann und durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert sein kann,

R^{11}, R^{12} unabhängig voneinander Hydroxy, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy oder substituiertes Phenoxy und

R^{13} Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl

bedeuten.

Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin

R^1 ein aliphatischer oder araliphatischer Rest der Formel

$$-CR^{14}R^{15}R^{16}$$

ist, worin

R^{14} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, oder C_1 - C_4 -Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist, oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkenyl, wobei die letztgenannten zwei Reste unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sind, oder Hydroxy, Cyano, Phenyl, Thienyl, Naphthyl oder Dihydronaphthyl, wobei die letztgenannten vier Reste unsubstituiert oder durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Halogen substituiert sind,

R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl oder

R^{15} und R^{16} gemeinsam mit dem verbundenen C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann,

bedeuten.

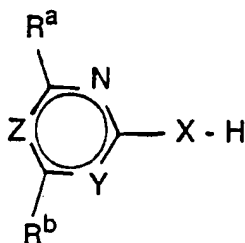
Besonders bevorzugt bedeutet R^1 C_1 - C_4 -Alkyl, das unsubstituiert oder durch Methoxy oder Phenyl substituiert ist, oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch eine bis drei Methylgruppen substituiert ist, insbesondere Isopropyl, tert-Butyl oder Cyclopentyl.

Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin
 A einen Rest der genannten Formel (A1) oder (A2) bedeutet.

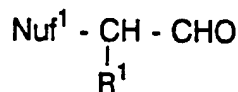
Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin die einzelnen Reste und Gruppen zwei oder mehrere als bevorzugt bezeichnete Reste oder Gruppen enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der genannten Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) im Falle, daß A die Bedeutung von Formel (A1) hat und $R^2 = H$ ist, eine Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt,



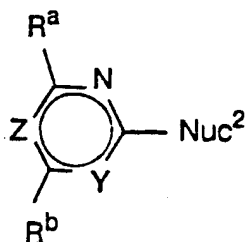
(II)



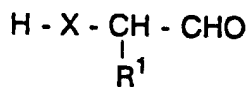
(III)

wobei in den Formeln (II) und (III) R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (I) definiert sind und Nuc¹ für eine nucleofuge Abgangsgruppe, z. B. aus der Gruppe der Reste Halogen, Mesylat, p- und m-Tosylat, steht, oder

- b) im Falle, daß A die Bedeutung von Formel (A1) hat und $R^2 = H$ ist, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel (V) umsetzt,



(IV)

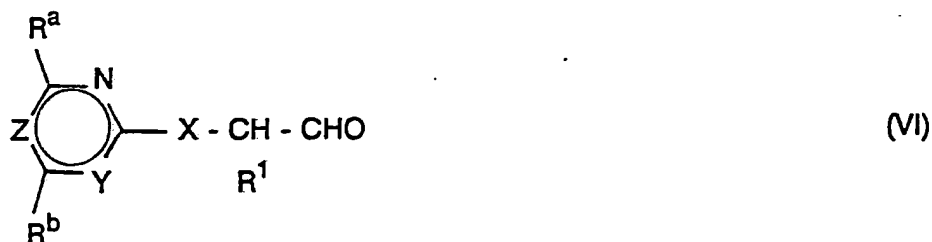


(V)

wobei in den Formeln (IV) und (V) R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (I)

definiert sind und Nu^2 für eine nucleofuge Abgangsgruppe, z. B. aus der Gruppe der Reste Halogen, Alkylsulfonyl und Benzylsulfonyl, steht, oder

c) eine Verbindung der Formel (VI),



worin R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (I) definiert sind,

- c₁) im Falle A = (A2) und $\text{R}^2 = \text{H}$, mit einer Verbindung der Formel $\text{H}-(\text{O})_n\text{NH}-\text{R}^3$, worin n wie in Formel (A2) definiert ist,
- c₂) im Falle A = (A3), mit einer Verbindung der Formel HNR^4R^5 ,
- c₃) im Falle A = (A4), mit einer Verbindung der Formel $\text{HX}^1-\text{R}^6\text{---}\text{R}^7-\text{X}^2\text{H}$,
- c₄) im Falle A = (A5), zunächst mit einer Verbindung der Formel $\text{HNR}^9\text{R}^{10}$ zu einer Verbindung der Formel (I), in der A = A6 ist, und anschließend mit einer Verbindung der Formel $\text{ClCH}_2\text{X}^3\text{R}^8$,
- c₅) im Falle A = (A6), mit einer Verbindung der Formel $\text{H}-\text{NR}^9\text{R}^{10}$,
- c₆) im Falle A = (A7), mit einer Verbindung der Formel MSO_3H ,
- c₇) im Falle A = (A8), mit einer Verbindung der Formel $\text{HP}(=\text{O})\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ und
- c₈) im Falle A = (A9), mit einer Verbindung der Formel $\text{HX}^4-\text{CO}-\text{CH}(\text{SH})\text{R}^{13}$ umgesetzt oder

d) eine Verbindung der unter c) aufgeführten Formel (VI) in einem mehrstufigen Verfahren, das die Reaktion mit der Verbindung der Formel $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$, anschließende Umsetzung mit Lithiumalkyl und Trialkylsiliziumhalogenid und Umsetzung mit Quecksilberhalogenid beinhaltet, in die Verbindung der Formel (I), worin A = (A2) und $\text{R}^2 = \text{Trialkylsilyl}$ sind, überführt.

Verbindungen der Formel (V) in Variante b) umfassen auch Dimere der Formel (V'),



die mit den jeweiligen Monomeren im Gleichgewicht stehen oder unter den Reaktionsbedingungen leicht darin umgewandelt werden können.

Die Umsetzungen der Varianten a) und b) werden vorzugsweise in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base durchgeführt. Als Basen sind dafür beispielsweise anorganische Basen aus der Gruppe der Alkalicarbonate, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 oder KHCO_3 , Alkali- und Erdalkalihydride, wie NaH und KH , Alkalimetalle, wie Natrium und Kalium, und Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, oder organische Basen wie Triethylamin oder DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) geeignet.

In der Regel ist es zweckmäßig, diese Umsetzungen in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels durchzuführen, z. B. mit einem Lösungsmittel aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffe, wie n-Heptan, Benzol, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Trichlormethan und Tetrachlormethan, oder Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Ether, wie z. B. Diethylether, Diglyme, Monoglyme, Tetrahydrofuran und Dioxan, oder Ketone, wie z. B. Aceton und Methylethylketon, oder Ester wie Ethylacetat, oder andere aprotisch polare Lösungsmittel, wie beispielsweise Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril, oder aber Wasser sowie Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Lösungsmittel.

Die Umsetzungen der Varianten c₁) bis c₈) können analog üblichen Methoden zur Umsetzung von Aldehyden mit Nucleophilen und Acetalherstellung, beispielsweise ohne Katalysator oder unter basischer oder saurer Katalyse, vorzugsweise in der Regel unter schwach sauren Bedingungen durchgeführt werden. Die zweistufige

Umsetzung nach c₄) kann nach oder analog den Verfahren zur Herstellung von Mischacetalen, z. B. nach Chem. Ber. 103 (1970) 3918 ff., durchgeführt werden.

Die Umsetzungen der Variante d) können analog üblichen Methoden zum Austausch des Aldehyd-Wasserstoffatoms gegen Silylgruppen, beispielsweise wie sie in J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 434 beschrieben sind, durchgeführt werden.

Die Verbindungen der Formeln (II) und (III) sind bekannt oder im Handel erhältlich oder lassen sich analog bekannten Verfahren synthetisieren (vgl. veröffentlichte Europäische Patentanmeldung EP-A-347811 und J. Chem. Research 1986 (5), 428 und dort zitierte Literaturstellen).

Die Verbindungen der Formeln (VI) sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyle Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden.

Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.

Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Unkräuter wie z.B. Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen

regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können beispielsweise in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die Wahl einer bestimmten Formulierung wird vom gewünschten Applikationsverfahren und von den vorgegebenen biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parametern bestimmt, wobei die Optimierung der Formulierungskomponenten in der Regel systematische Versuchsreihen erfordert. Beispiele für Formulierungstypen sind Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluent and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen

der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdisbergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren

wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt. Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I).

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff. versprühbare Lösungen etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen

pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie in z.B. aus Weed Research 26, 441-445 (1986), oder "The Pesticide Manual", 9th edition, The British Crop Protection Council, 1990/91, Bracknell, England, und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als literaturbekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z. B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d. h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d. h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; aziprotryn; barban; BAS 516 H, d. h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; carbetamide; CDAA, d. h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d. h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; CGA 184927, d. h. 2-[4-[(5-Chlor-3-fluor-2-pyridinyl)-oxy]-phenoxy]-propansäure und 2-propynylester; chlormethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, pirifenop-butyl; chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cyanazine; cycloate; cycloxydim; cycluron; cyperquat; cyprazine; cyprazole; 2,4-DB; dalapon; desmediphan; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop-methyl; diethatyl; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethazone;

clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, cinosulfuron; dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinazine-ethyl; EL 177, d. h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-3H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d. h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; F6285, d. h. 1-[5-(N-Methylsulfonyl)-amino-2,4-dichlorophenyl]-3-methyl-4-difluoromethyl-1,2,4-triazol-5-on; fenoprop; fenoxan, s. clomazon; fenoxaprop-ethyl; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop und dessen Esterderivate; fluchloralin; flumetsulam; N-[2,6-Difluorphenyl]-5-methyl-(1,2,4)-triazolo[1,5a]pyrimidin-2-sulfonamid; flumeturon; flumipropyn; fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; fluridone; fluorchloridone; fluroxypyr; flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosaten; haloxyfop und dessen Esterderivate; hexazinone; Hw 52, d. h. N-(2,3-Dichlorphenyl)-4-(ethoxymethoxy)-benzamid; imazamethabenz-methyl; imazapyr; imazaquin; imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitrol; metazachlor; methabenzthiazuron; metham; methazole; methoxyphenone; methyldymron; metobromuron; metolachlor; metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monocarbamide dihydrogensulfate; monolinuron; monuron; MT 128, d. h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d. h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d. h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxypyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyracllophen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenmedipham; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Esterderivate; propazine; propham; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; quinclorac; quinmerac; quinofof und dessen Esterderivate, quizalofop und dessen

Esterderivate; quizalofop-ethyl; quizalofop-p-tefuryl; renriduron; dymron; S 275, d. h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; S 482, d. h. 2-[7-Fluor-3,4-dihydro-3-oxo-4-(2-propynyl)-2H-1,4-benzoxazin-6-yl]-4,5,6,7-tetrahydro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d. h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulfometuron-methyl; sulfazuron; flazasulfuron; TCA; tebutam; tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d. h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thiazafluron; thifensulfuron-methyl; thiobencarb; tiocarbazil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; trimeturon; vernolate; WL 110547, d. h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Die Applikation der Verbindungen der Formel (I) erfolgt z. B. im Nachauflaufverfahren durch Überkopapplikation auf die Pflanzen, Pflanzenteile und/oder den Erdboden, auf dem oder in dem sie wachsen, oder im Voraufverfahren auf den Erdboden und/oder die Pflanzensamen. Im Falle der Nutzung als Herbizide sind die Pflanzen dabei Schadpflanzen bzw. deren Pflanzensamen, wobei die Applikation wegen der Selektivität der erfindungsgemäßen Verbindungen in Gegenwart von Kulturpflanzen erfolgen kann. Im Falle der Nutzung als Pflanzenwachstumsregulator bedeuten die Pflanzen dabei die Kulturpflanzen bzw. der Erdboden die Anbaufläche. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethylaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (*Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man
- | | |
|----|--|
| 75 | Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I), |
| 10 | " ligninsulfonsaures Calcium, |
| 5 | " Natriumlaurylsulfat, |
| 3 | " Polyvinylalkohol und |
| 7 | " Kaolin |
- mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
- | | | |
|----|---------------|---|
| 25 | Gewichtsteile | einer Verbindung der Formel (I), |
| 5 | " | 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium |
| 2 | " | oleoymethylaurinsaures Natrium, |
| 1 | Gewichtsteil | Polyvinylalkohol, |

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und
50 Gewichtsteile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Chemische Beispiele

2-(4,6-Dimethoxypyrimidinyl-2-oxy)-3-methylbutanal (siehe Tabelle 1, Bsp. 1)

Unter Rühren gibt man bei 25°C 9,1 g (66 mmol) Kaliumcarbonat zu einer Lösung von 10 g (60 mmol) 2-Brom-3-methyl-butanal, 9,4 g (60 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-hydroxy-pyrimidin und einer Spatelspitze PEG 2000 (PEG = Polyethylenglykol). Nach 6 Stunden Rühren bei 90°C gibt man die Reaktionslösung auf Eiswasser, stellt auf pH 5-6 und extrahiert mit Dichlormethan. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird die Lösung unter reduziertem Druck eingeeengt, mit n-Heptan aufgenommen, dekantiert und die klare Lösung nochmals eingeeengt. Man erhält 10,4 g (72% d. Th.) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidinyl-2-oxy)-3-methylbutanal in Form eines gelben Öls mit einem Brechungsindex von $n_D^{24} = 1,4977$.

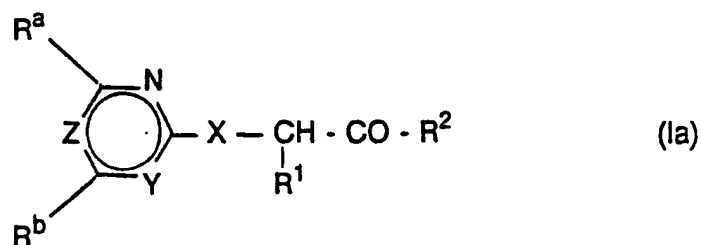
2-(4,6-Dimethoxypyrimidinyl-2-oxy)-3-methylbutanaldoxim (s. Tabelle 2, Bsp. 25)

Unter Rühren gibt man bei 25°C 1 g (10 mmol) Natriumhydrogencarbonat zu einer Lösung von 2 g (8 mmol) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidinyl-2-oxy)-3-methyl-butanal und 0,6 g (8 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 40 ml Methanol. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur gibt man die Reaktionslösung auf Eiswasser, extrahiert mit Ethylacetat und engt die organische Phase unter reduziertem Druck ein. Nach Säulenchromatographie (Ethylacetat/n-Heptan 3:7) erhält man 1,7 g (85% d. Th.) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidinyl-2-oxy)-3-methylbutanaldoxim in Form eines farblosen Wachses.

Die übrigen Verbindungen in der nachfolgenden Tabelle I werden analog den

vorstehend beschriebenen Beispielen und Verfahrensvarianten erhalten.

Tabelle 1: Verbindungen der Formel (Ia)



Bsp- Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw. [n _D ²⁰]
1	i-Propyl	H	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	1,4977
2	"	"	"	"	"	Cl	"	
3	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
4	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
5	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
6	"	"	S	"	"	"	"	
7	"	"	"	"	CH	"	"	
8	"	"	"	"	"	Cl	"	
9	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
10	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
11	t-Butyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	69-71
12	"	"	"	"	"	Cl	"	
13	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
14	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
15	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
16	"	"	S	"	"	"	"	
17	"	"	"	"	CH	"	"	
18	"	"	"	"	"	Cl	"	
19	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
20	"	"	"	"	"	CH ₃	"	

Bsp- Nr.	R ¹	R ²	X	Y	26		Schmp., bzw. [n _D ²⁰]
					Z	R ^a	R ^b
21	Cyclohexyl	H	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃
22	"	"	"	"	"	Cl	"
23	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"
24	"	"	"	"	"	CH ₃	"
25	"	"	"	"	N	OCH ₃	"
26	"	"	S	"	"	"	"
27	"	"	"	"	CH	"	"
28	"	"	"	"	"	Cl	"
29	"	"	"	"	"	NCH ₃	"
30	"	"	"	"	"	CH ₃	"
31	1-Phenyl-ethyl	"	O	"	"	OCH ₃	"
32	"	"	"	"	"	Cl	"
33	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"
34	"	"	"	"	"	CH ₃	"
35	"	"	"	"	N	OCH ₃	"
36	"	"	S	"	"	"	"
37	"	"	"	"	CH	"	"
38	"	"	"	"	"	Cl	"
39	"	"	"	"	"	NCH ₃	"
40	"	"	"	"	"	CH ₃	"
41	Cyclopentyl	"	O	"	"	OCH ₃	"
42	"	"	"	"	"	Cl	"
43	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"
44	"	"	"	"	"	CH ₃	"
45	"	"	"	"	N	OCH ₃	"
46	"	"	S	"	"	"	"
47	"	"	"	"	CH	"	"
48	"	"	"	"	"	Cl	"
49	"	"	"	"	"	NCH ₃	"

27

Bsp- Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp. (C°) bzw. [n _D ²⁰]
50	Cyclopentyl	H	S	N	CH	CH ₃	OCH ₃	
51	3,3-Dimethyl- cyclohexyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
52	"	"	"	"	"	Cl	"	
53	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
54	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
55	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
56	"	"	S	"	"	"	"	
57	"	"	"	"	CH	"	"	
58	"	"	"	"	"	Cl	"	
59	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
60	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
61	Cyclobutyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
62	"	"	"	"	"	Cl	"	
63	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
64	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
65	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
66	"	"	S	"	"	"	"	
67	"	"	"	"	CH	"	"	
68	"	"	"	"	"	Cl	"	
69	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
70	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
71	2,2,3-Trimethyl- cyclopent-3-enyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
72	"	"	"	"	"	Cl	"	
73	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
74	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
75	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
76	"	"	S	"	"	"	"	
77	"	"	"	"	CH	"	"	

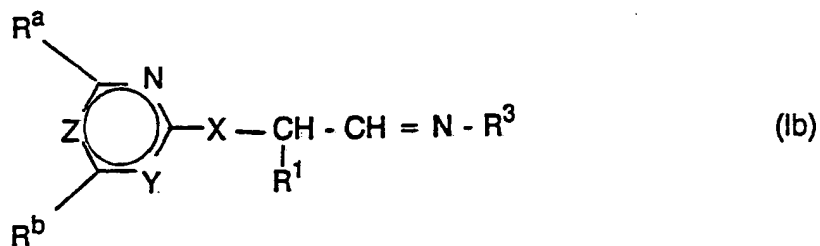
28

Bsp- Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw. [n _D ²⁰]
78	2,2,3-Trimethyl- cyclopent-3-enyl	H	S	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
79	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
80	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
81	Cyclopropyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
82	"	"	"	"	"	Cl	"	
83	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
84	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
85	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
86	"	"	S	"	"	"	"	
87	"	"	"	"	CH	"	"	
88	"	"	"	"	"	Cl	"	
89	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
90	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
91	4,4-Dimethyl- pent-2-enyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
92	"	"	"	"	"	Cl	"	
93	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
94	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
95	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
96	"	"	S	"	"	"	"	
97	"	"	"	"	CH	"	"	
98	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
99	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
100	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
101	2,2-Dimethyl- 2-phenylethyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
102	"	"	"	"	"	Cl	"	
103	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
104	"	"	"	"	"	CH ₃	"	

29

Bsp- Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
105	2,2-Dimethyl- 2-phenylethyl	H	O	N	N	OCH ₃	OCH ₃	
106	"	"	S	"	"	"	"	
107	"	"	"	"	CH	"	"	
108	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
109	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
110	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
111	2-Butyl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
112	"	"	"	"	"	Cl	"	
113	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
114	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
115	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
116	"	"	S	"	"	"	"	
117	"	"	"	"	CH	"	"	
118	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
119	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
120	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
121	2-Methoxy- prop-2-yl	"	O	"	"	OCH ₃	"	
122	"	"	"	"	"	Cl	"	
123	"	"	"	"	"	NHCH ₃	"	
124	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
125	"	"	"	"	N	OCH ₃	"	
126	"	"	S	"	"	"	"	
127	"	"	"	"	CH	"	"	
128	"	"	"	"	"	CH ₃	"	
129	"	"	"	"	"	NCH ₃	"	
130	"	"	"	"	"	CH ₃	"	

Tabelle 2: Verbindungen der Formel (Ib)



Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
1	i-Propyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
2	"	"	"	"	N	"	"	
3	"	"	S	"	"	"	"	
4	"	"	"	"	CH	"	"	
5	t-Butyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
6	"	"	"	"	N	"	"	
7	"	"	S	"	"	"	"	
8	"	"	"	"	CH	"	"	
9	Cyclopentyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
10	"	"	"	"	N	"	"	
11	"	"	S	"	"	"	"	
12	"	"	"	"	CH	"	"	
13	i-Propyl	C ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
14	"	"	"	"	N	"	"	
15	"	"	S	"	"	"	"	
16	"	"	"	"	CH	"	"	
17	t-Butyl	C ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
18	"	"	"	"	N	"	"	
19	"	"	S	"	"	"	"	
20	"	"	"	"	CH	"	"	

31

Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
21	Cyclopentyl	C ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
22	"	"	"	"	N	"	"	
23	"	"	S	"	"	"	"	
24	"	"	"	"	CH	"	"	
25	i-Propyl	OH	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	Wachs
26	"	"	"	"	N	"	"	
27	"	"	S	"	"	"	"	
28	"	"	"	"	CH	"	"	
29	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	98-100
30	"	"	"	"	N	"	"	
31	"	"	S	"	"	"	"	
32	"	"	"	"	CH	"	"	
33	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
34	"	"	"	"	N	"	"	
35	"	"	S	"	"	"	"	
36	"	"	"	"	CH	"	"	
37	i-Propyl	OCH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	1,4964
38	"	"	"	"	N	"	"	
39	"	"	S	"	"	"	"	
40	"	"	"	"	CH	"	"	
41	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	50-52
42	"	"	"	"	N	"	"	
43	"	"	S	"	"	"	"	
44	"	"	"	"	CH	"	"	
45	Cyclopentyl	OCH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
46	"	"	"	"	N	"	"	
47	"	"	S	"	"	"	"	
48	"	"	"	"	CH	"	"	

32

Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
49	i-Propyl	OC ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	1,4924
51	"	"	S	"	"	"	"	
52	"	"	"	"	CH	"	"	
53	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	49-51
54	"	"	"	"	N	"	"	
55	"	"	S	"	"	"	"	
56	"	"	"	"	CH	"	"	
57	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
58	"	"	"	"	N	"	"	
59	"	"	S	"	"	"	"	
60	"	"	"	"	CH	"	"	
61	i-Propyl	OCH ₂ Ph	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	1,5320
62	"	"	"	"	N	"	"	
63	"	"	S	"	"	"	"	
64	"	"	"	"	CH	"	"	
65	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
66	"	"	"	"	N	"	"	
67	"	"	S	"	"	"	"	
68	"	"	"	"	CH	"	"	
69	Cyclopentyl	CH ₂ Ph	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
70	"	"	"	"	N	"	"	
71	"	"	S	"	"	"	"	
72	"	"	"	"	CH	"	"	
72	i-Propyl	NHCH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
73	"	"	"	"	N	"	"	
74	"	"	S	"	"	"	"	
75	"	"	"	"	CH	"	"	
76	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
77	"	"	"	"	N	"	"	

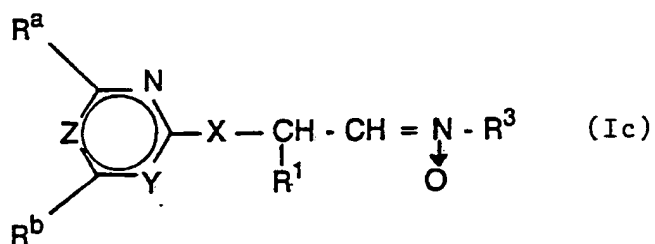
33

Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
78	t-Butyl	NHCH ₃	S	N	N	OCH ₃	OCH ₃	
79	"	"	"	"	CH	"	"	
80	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
81	"	"	"	"	N	"	"	
82	"	"	S	"	"	"	"	
83	"	"	"	"	CH	"	"	
84	i-Propyl	N(CH ₃) ₂	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
85	"	"	"	"	N	"	"	
86	"	"	S	"	"	"	"	
87	"	"	"	"	CH	"	"	
88	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
89	"	"	"	"	N	"	"	
90	"	"	S	"	"	"	"	
91	"	"	"	"	CH	"	"	
92	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
93	"	"	"	"	N	"	"	
94	Cyclopentyl	N(CH ₃) ₂	S	N	N	OCH ₃	OCH ₃	
95	"	"	"	"	CH	"	"	

Abkürzungen:

Ph = Phenyl

Tabelle 3: Verbindungen der Formel (Ic)



Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
1	i-Propyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	149-151
2	"	"	"	"	N	"	"	
3	"	"	S	"	"	"	"	
4	"	"	"	"	CH	"	"	
5	t-Butyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	129-131
6	"	"	"	"	N	"	"	
7	"	"	S	"	"	"	"	
8	"	"	"	"	CH	"	"	
9	Cyclopentyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
10	"	"	"	"	N	"	"	
11	"	"	S	"	"	"	"	
12	"	"	"	"	CH	"	"	
13	i-Propyl	C ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
14	"	"	"	"	N	"	"	
15	"	"	S	"	"	"	"	
16	"	"	"	"	CH	"	"	
17	t-Butyl	C ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
18	"	"	"	"	N	"	"	
19	"	"	S	"	"	"	"	
20	"	"	"	"	CH	"	"	

35

Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
21	Cyclopentyl	C ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
22	"	"	"	"	N	"	"	
23	"	"	S	"	"	"	"	
24	"	"	"	"	CH	"	"	
25	i-Propyl	n-Pr	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
26	"	"	"	"	N	"	"	
27	"	"	S	"	"	"	"	
28	"	"	"	"	CH	"	"	
29	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
30	"	"	"	"	N	"	"	
31	"	"	S	"	"	"	"	
32	"	"	"	"	CH	"	"	
33	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
34	"	"	"	"	N	"	"	
35	"	"	S	"	"	"	"	
36	"	"	"	"	CH	"	"	
37	i-Propyl	i-Pr	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
38	"	"	"	"	N	"	"	
39	"	"	S	"	"	"	"	
40	"	"	"	"	CH	"	"	
41	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
42	"	"	"	"	N	"	"	
43	"	"	S	"	"	"	"	
44	"	"	"	"	CH	"	"	
45	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
46	"	"	"	"	N	"	"	
47	"	"	S	"	"	"	"	
48	"	"	"	"	CH	"	"	

36

Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
49	i-Propyl	n-Bu	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
51	"	"	S	"	"	"	"	
52	"	"	"	"	CH	"	"	
53	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
54	"	"	"	"	N	"	"	
55	"	"	S	"	"	"	"	
56	"	"	"	"	CH	"	"	
57	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
58	"	"	"	"	N	"	"	
59	"	"	S	"	"	"	"	
60	"	"	"	"	CH	"	"	
61	i-Propyl	CH ₂ Ph	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
62	"	"	"	"	N	"	"	
63	"	"	S	"	"	"	"	
64	"	"	"	"	CH	"	"	
65	t-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
66	"	"	"	"	N	"	"	
67	"	"	S	"	"	"	"	
68	"	"	"	"	CH	"	"	
69	Cyclopentyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
70	"	"	"	"	N	"	"	
71	"	"	S	"	"	"	"	
72	"	"	"	"	CH	"	"	
72	2-Butyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
73	"	"	"	"	N	"	"	
74	"	"	S	"	"	"	"	
75	"	"	"	"	CH	"	"	
76	i-Butyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
77	"	"	"	"	N	"	"	

37

Bsp- Nr.	R ¹	R ³	X	Y	Z	R ^a	R ^b	Schmp.(C°) bzw.[n _D ²⁰]
78	i-Butyl	CH ₃	S	N	N	OCH ₃	OCH ₃	
79	"	"	"	"	CH	"	"	
80	Cyclohexyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
81	"	"	"	"	N	"	"	
82	"	"	S	"	"	"	"	
83	"	"	"	"	CH	"	"	
84	Ethyl	CH ₃	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
85	"	"	"	"	N	"	"	
86	"	"	S	"	"	"	"	
87	"	"	"	"	CH	"	"	
88	n-Propyl	"	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
89	"	"	"	"	N	"	"	
90	"	"	S	"	"	"	"	
91	"	"	"	"	CH	"	"	
92	n-Propyl	C ₂ H ₅	O	N	CH	OCH ₃	OCH ₃	
93	"	"	"	"	N	"	"	
94	"	"	S	N	N	OCH ₃	OCH ₃	
95	"	"	"	"	CH	"	"	

Abkürzungen:

Ph = Phenyl

Pr = Propyl

Bu = Butyl

Biologische Beispiele

Die Schädigung der Schadpflanzen bzw. die Kulturpflanzenverträglichkeit wurde gemäß einem Schlüssel bonitiert, in dem die Wirksamkeit durch Wertzahlen von 0 bis 5 ausgedrückt ist. Dabei bedeutet

- 0 = ohne Wirkung
- 1 = 0 bis 20 % Wirkung bzw. Schaden
- 2 = 20 bis 40 % Wirkung bzw. Schaden
- 3 = 40 bis 60 % Wirkung bzw. Schaden
- 4 = 60 bis 80 % Wirkung bzw. Schaden
- 5 = 80 bis 100 % Wirkung bzw. Schaden

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen wurden in Plastiktöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden dann als wäßrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung wurden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. der Auflaufschäden erfolgte nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Testergebnisse zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf. Beispielsweise haben die Verbindungen (Ia) der Beispiele 1 und 11 aus Tabelle 1, die Verbindungen (Ib) der Beispiele 25, 29, 37, 41, 49, 53 und 61 aus Tabelle 2 und die Verbindungen (Ic) der Beispiele 1 und 5 aus Tabelle 3 sehr gute herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen

wie *Sinapis alba*, *Stellaria media*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* und *Avena fatua* im Voraufverfahren.

2. Unkrautwirkung im Nachauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Plastiktöpfen in sandigem Leimboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt.

Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf. Beispielsweise haben die Verbindungen (Ia) der Beispiele 1 und 11 aus Tabelle 1, die Verbindungen (Ib) der Beispiele 25, 29, 37, 41, 49, 53 und 61 aus Tabelle 2 und die Verbindungen (Ic) der Beispiele 1 und 5 aus Tabelle 3 sehr gute herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen wie *Sinapis alba*, *Stellaria media*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* und *Avena fatua* im Nachaufverfahren.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I),



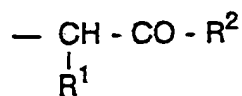
worin

X O oder S,

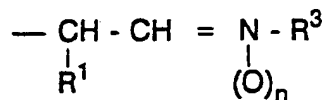
Y, Z N oder CH, wobei nicht beide Reste Y und Z zugleich CH sind,

R^a, R^b unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogen, Haloalkoxy, Halogenalkyl, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino,

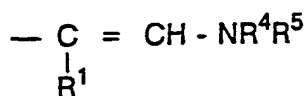
A einen Rest der Formeln (A1) bis (A9),



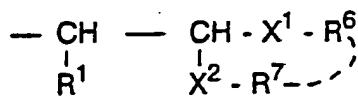
(A1)



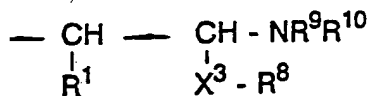
(A2)



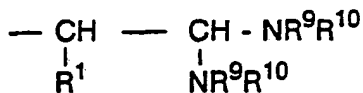
(A3)



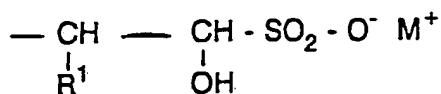
(A4)



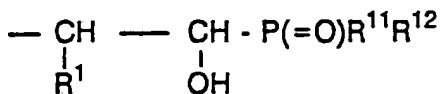
(A5)



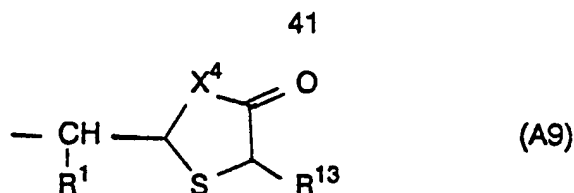
(A6)



(A7)



(A8)



X^1, X^2, X^3 und X^4 unabhängig voneinander O oder S,

R^1 ein aliphatischer oder araliphatischer Rest der Formel



R^2 Wasserstoff oder Trialkylsilyl,

R^3 Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, wobei die letztgenannten sieben Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Alkoxy, Alkylthio, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Cyano, Halogen, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind, oder

Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl substituiertes Arylcarbonyl, Hydroxy, ein Rest der Formel $NR'R''$, worin R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder Aminocarbonyl, Aminocarbonylamino, Aminothiocarbonyl, Aminothiocarbonylamino oder

Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenyloxy oder Phenyl,

wobei die letztgenannten vier Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Halogen, Cyano, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind,

R^4, R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl, wobei nicht beide Reste zugleich Wasserstoff sind, oder

- R^4 und R^5 gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 3- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen oder eine Oxogruppe substituiert sein kann,
- R^6 , R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl oder
- R^6 und R^7 gemeinsam mit der verbundenen Gruppe $-X^1-CH-X^2-$ einen 4- bis 8-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben den beiden Heteroatomen weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein kann,
- R^8 Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl,
- R^9 , R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl oder
- R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 3- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen oder eine Oxogruppe substituiert sein kann,
- R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy oder substituiertes Phenoxy,
- R^{13} Wasserstoff oder Alkyl,
- R^{14} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist, oder Hydroxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, wobei Aryl bzw. Cycloalkyl unsubstituiert oder substituiert sind,
- R^{15} , R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl oder
- R^{15} und R^{16} gemeinsam mit dem verbundenen C-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein kann,

- R^{17} Wasserstoff oder Alkyl,
 R^{18} unabhängig von R^{19} Wasserstoff oder Alkyl,
 R^{19} unabhängig von R^{18} Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl oder
 R^{18} und R^{19} gemeinsam mit der verbundenen Alkenylen-Gruppe einen 3- bis 8-
 gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine
 oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein kann,
 M^+ das Äquivalent eines Kations und
 n die Zahl 0 oder 1
 bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- R^a, R^b unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 -
 C_4 -Alkylthio, Halogen, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_1 - C_4 -
 Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino
 bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

- R^2 Wasserstoff oder Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-silyl,
 R^3 C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -
 Alkenyloxy, C_2 - C_4 -Alkynyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio,
 wobei die letztgenannten sieben Reste unabhängig voneinander
 unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der
 Gruppe C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Amino, $(C_1$ - C_4 -Alkyl)-
 amino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino, Nitro, Cyano, Halogen, Phenyl und
 substituiertes Phenyl substituiert sind, oder
 $(C_1$ - C_4 -Alkyl)-carbonyl, Benzoyl, substituiertes Benzoyl, Hydroxy, ein
 Rest der Formel $NR'R''$, worin R' und R'' unabhängig voneinander für
 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder
 Aminocarbonyl, Aminocarbonylamino, Aminothiocarbonyl,
 Aminothiocarbonylamino oder
 C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkenyloxy oder
 Phenyl,

wobei die letztgenannten vier Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Amino, (C₁-C₄-Alkyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Nitro, Halogen, Cyano, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind,

R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl, wobei nicht beide Reste zugleich Wasserstoff sind, oder

R⁴ und R⁵ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch ein oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen und eine Oxogruppe substituiert sein kann,

R⁶, R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder

R⁶ und R⁷ gemeinsam mit der verbundenen Gruppe -X¹-CH-X²- einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben den beiden Heteroatomen ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann,

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl,

R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder

R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann und durch eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen und eine Oxogruppe

substituiert sein kann,

- R^{11}, R^{12} unabhängig voneinander Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy oder substituiertes Phenoxy,
- R^{13} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,
- R^{14} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist, oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkenyl, wobei die letztgenannten zwei Reste unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sind,
- R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl oder
- R^{15} und R^{16} gemeinsam mit dem verbundenen C-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann,
- R^{17} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,
- R^{18} unabhängig von R^{19} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,
- R^{19} unabhängig von R^{18} C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl oder
- R^{18} und R^{19} gemeinsam mit der verbundenen Alkenylen-Gruppe einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann,
- M^+ Natrium- oder Kalium-kation,
- n die Zahl 0 oder 1
- bedeuten.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

- R^2 Wasserstoff oder Tri- $(C_1$ - C_2 -alkyl)-silyl,
- R^3 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy,
- wobei die letztgenannten zwei Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach halogeniert oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Amino, $(C_1$ - C_4 -Alkyl)-amino, Di- $(C_1$ -

- C₄-alkyl)-amino, Nitro, Cyano, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert sind, oder
- (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, Benzoyl, substituiertes Benzoyl, Hydroxy, ein Rest der Formel NR'R'', worin R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen, oder Aminocarbonyl, Aminocarbonylamino, Aminothiocarbonyl, Aminothiocarbonylamino, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl,
- R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl, wobei nicht beide Reste zugleich Wasserstoff sind, oder
- R⁴ und R⁵ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N und O enthalten kann und durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert sein kann,
- R⁶, R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder
- R⁶ und R⁷ gemeinsam mit der verbundenen Gruppe -X¹-CH-X²- einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert sein kann,
- R⁸ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl,
- R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl oder Benzoyl oder
- R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem verbundenen N-Atom einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der neben dem N-Atom ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N und O enthalten kann und durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert sein kann,

R^{11}, R^{12} unabhängig voneinander Hydroxy, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy oder substituiertes Phenoxy und

R^{13} Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl bedeuten.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 ein aliphatischer oder araliphatischer Rest der Formel
 $-CR^{14}R^{15}R^{16}$

ist, worin

R^{14} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, oder C_1 - C_4 -Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist, oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkenyl, wobei die letztgenannten zwei Reste unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sind, oder Hydroxy, Cyano, Phenyl, Thienyl, Naphthyl oder Dihydronaphthyl, wobei die letztgenannten vier Reste unsubstituiert oder durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Halogen substituiert sind,

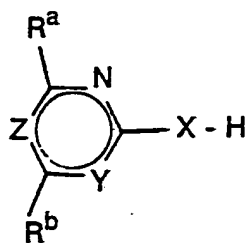
R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl oder

R^{15} und R^{16} gemeinsam mit dem verbundenen C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoffatom enthalten kann und durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann,

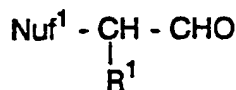
bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) im Falle, daß A die Bedeutung von Formel (A1) hat und $R^2 = H$ ist, eine Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt,



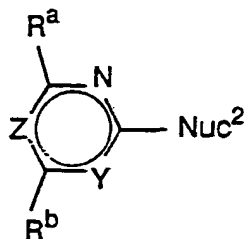
(II)



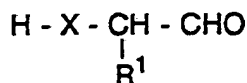
(III)

wobei in den Formeln (II) und (III) R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (I) definiert sind und Nuf^1 für eine nucleofuge Abgangsgruppe steht, oder

- b) im Falle, daß A die Bedeutung von Formel (A1) hat und $\text{R}^2 = \text{H}$ ist, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel (V) umsetzt,



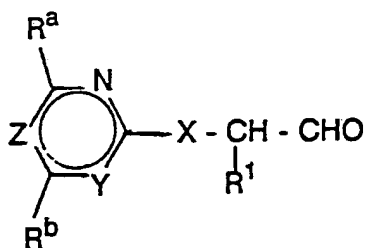
(IV)



(V)

wobei in den Formeln (IV) und (V) R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (I) definiert sind und Nuc^2 für eine nucleofuge Abgangsgruppe steht, oder

- c) eine Verbindung der Formel (VI),



(VI)

worin R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (I) definiert sind,

- c₁) im Falle A = (A2) und $\text{R}^2 = \text{H}$, mit einer Verbindung der Formel

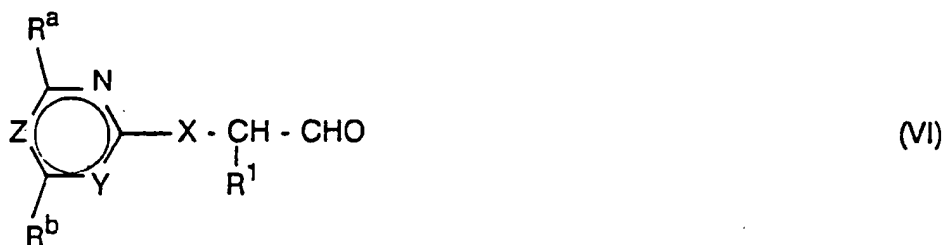
$\text{H}-(\text{O})_n\text{NH}-\text{R}^3$, worin n wie in Formel (A2) definiert ist,

- c₂) im Falle A = (A3), mit einer Verbindung der Formel HNR^4R^5 ,

- c₃) im Falle A = (A4), mit einer Verbindung der Formel $\text{HX}^1-\text{R}^6---\text{R}^7-\text{X}^2\text{H}$,

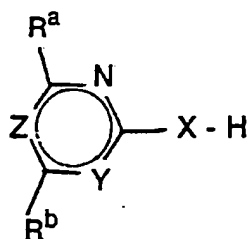
- c₄) im Falle A = (A5), zunächst mit einer Verbindung der Formel $\text{HNR}^9\text{R}^{10}$ zu einer Verbindung der Formel (I), in der A = A6 ist, und anschließend mit einer Verbindung der Formel $\text{ClCH}_2\text{X}^3\text{R}^8$,
- c₅) im Falle A = (A6), mit einer Verbindung der Formel $\text{H-NR}^9\text{R}^{10}$,
- c₆) im Falle A = (A7), mit einer Verbindung der Formel MSO_3H ,
- c₇) im Falle A = (A8), mit einer Verbindung der Formel $\text{HP}(=\text{O})\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ und
- c₈) im Falle A = (A9), mit einer Verbindung der Formel $\text{HX}^4\text{-CO-CH(SH)R}^{13}$ umgesetzt oder
- d) eine Verbindung der unter c) aufgeführten Formel (VI) in einem mehrstufigen Verfahren, das die Reaktion mit der Verbindung der Formel $\text{HS-(CH}_2)_3\text{-SH}$, anschließende Umsetzung mit Lithiumalkyl und Trialkylsiliziumhalogenid und Umsetzung mit Quecksilberhalogenid beinhaltet, in die Verbindung der Formel (I), worin A = (A2) und $\text{R}^2 = \text{Trialkylsilyl}$ sind, überführt.

7. Verbindungen der Formel (VI),

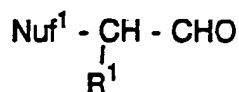


worin R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert sind.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (VI) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt,



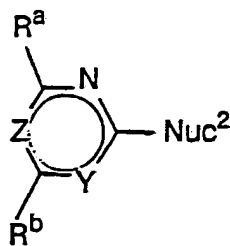
(II)



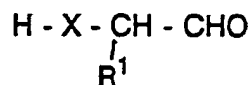
(III)

wobei in den Formeln (II) und (III) R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (VI) nach Anspruch 7 definiert sind und Nuf^1 für eine nucleofuge Abgangsgruppe steht, oder

eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel (V) umsetzt,



(IV)



(V)

wobei in den Formeln (IV) und (V) R^a , R^b , X, Y, Z und R^1 wie in Formel (VI) definiert sind und Nuc^2 für eine nucleofuge Abgangsgruppe steht.

9. Herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.
10. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Herbizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren.
11. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen oder zur Wachstumsregulierung von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder den Erdboden, auf oder in dem die Pflanzen wachsen, appliziert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/02707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C07D239/60; C07D251/30; C07F9/6506; A01N43/54
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C07D ; C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 400 741 (SHELL) 5 December 1990 cited in the application see claims -----	1,7-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February 1993 (04.02.93)

Date of mailing of the international search report
26 February 1993 (26.02.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

EP 9202707
SA 66866

04/02/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0400741	05-12-90	AU-A- 5618890	06-12-90
		CN-A- 1048853	30-01-91
		JP-A- 3020262	29-01-91
		US-A- 5139563	18-08-92

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C07D239/60; C07D251/30; C07F9/6506; A01N43/54		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C07D ; C07F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 400 741 (SHELL) 5. Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1,7-11
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
04.FEBRUAR 1993	26. 02. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	FRANCOIS J.C.	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202707
SA 66866

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/02/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0400741	05-12-90	AU-A- 5618890	06-12-90
		CN-A- 1048853	30-01-91
		JP-A- 3020262	29-01-91
		US-A- 5139563	18-08-92

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82